

PRODUCTION OF ALUMINATE-BASED FLUORESCENT SUBSTANCE

Publication number: JP10273656
Publication date: 1998-10-13
Inventor: MORIYAMA HIROFUMI; MORIYAMA TOMOFUMI;
KOBAYASHI YUKIE
Applicant: TOKYO KAGAKU KENKYUSHO KK
Classification:
- international: C09K11/08; C09K11/64; C09K11/80; C09K11/08;
C09K11/64; C09K11/77; (IPC1-7): C09K11/08;
C09K11/64; C09K11/80
- european:
Application number: JP19970091388 19970327
Priority number(s): JP19970091388 19970327

[Report a data error here](#)

Abstract of JP10273656

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain the subject fluorescent substance capable of being readily ground and exhibiting excellent luminescence properties, by using an α -alumina having primary particle diameters in a specific range and substantially no broken face. **SOLUTION:** In this method for producing a fluorescent substance, (A) an α -alumina having a primary particle diameter of $\geq 0.3 \mu\text{m}$ and $\leq 30 \mu\text{m}$ and no broken face is used as raw material alumina. When raw materials are mixed and baked, the component A is baked without melting the component by flux. The fluorescent substance is preferably a compound obtained by mixing a compound oxide substrate of the formula $a\text{M}_1\text{O} \cdot b\text{MgO} \cdot c\text{Al}_2\text{O}_3$ (M_1 is at least one selected from Ba, Sr and Ca; (a) is 0.5-4.5; (b) is 0-4; (c) is 0.5-20) with an activator comprising europium alone or europium and manganese. Consequently, the fluorescent substance is useful for a fluorescent lamp of triple wavelength.

Data supplied from the *esp@cenet* database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-273656

(43) 公開日 平成10年(1998)10月13日

(51) Int.Cl.⁶
C 0 9 K 11/08
11/64 C P M
11/80 C P M

F I
C 0 9 K 11/08 B
11/64 C P M
11/80 C P M

審査請求 未請求 請求項の数 4 F D (全 14 頁)

(21) 出願番号 特願平9-91388

(22) 出願日 平成9年(1997)3月27日

(71) 出願人 591008591
株式会社東京化学研究所
神奈川県大和市下鶴間2丁目2番1号
(72) 発明者 森山 浩文
神奈川県大和市下鶴間2丁目2番1号 株
式会社東京化学研究所内
(72) 発明者 森山 智文
神奈川県大和市下鶴間2丁目2番1号 株
式会社東京化学研究所内
(72) 発明者 小林 幸江
神奈川県大和市下鶴間2丁目2番1号 株
式会社東京化学研究所内
(74) 代理人 弁理士 佐藤 正年 (外1名)

(54) 【発明の名称】 アルミン酸塩系蛍光体の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 粉砕が容易でかつ微粒子が少ないため発光特性に優れ、製品歩留まりが高いアルミン酸塩系蛍光体の製造方法を得る。

【解決手段】 アルミン酸塩系蛍光体の合成にあたり、原料アルミナとして一次粒子径が0.3 μ m 以上で30 μ m 以下の実質的に破砕面を有しない α -アルミナ粉末を用い、各原料を混合した後の焼成の際に、原料 α -アルミナ粉末をフラックスによる溶融を行わずに焼成するもの。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 アルミン酸塩系蛍光体の合成にあたり、原料アルミナとして一次粒子径が $0.3 \mu\text{m}$ 以上で $30 \mu\text{m}$ 以下の実質的に破砕面を有しない α -アルミナ粉末を用い、

各原料を混合した後の焼成の際に、原料 α -アルミナ粉末をフラックスによる溶融を行わずに焼成することを特徴とするアルミン酸塩系蛍光体の製造方法。

【請求項 2】 アルミン酸塩系蛍光体が、一般式 $a\text{M}_1\text{O} \cdot b\text{MgO} \cdot c\text{Al}_2\text{O}_3$

で示される複合酸化物基体にユーロピウム単独、又はユーロピウムとマンガンとからなる付活剤が添加された化合物であり、

M_1 がバリウム、ストロンチウム及びカルシウムからなる群から選ばれる少なくとも 1 種の金属元素であり、 a が 0.5 から 4.5、 b が 0 から 4、 c が 0.5 から 20 の範囲にあることを特徴とする請求項 1 記載のアルミン酸塩系蛍光体の製造方法。

【請求項 3】 アルミン酸塩系蛍光体が、一般式 $d\text{CeO}_{1.5} \cdot e\text{M}_2\text{O} \cdot f\text{Al}_2\text{O}_3$

で示される複合酸化物基体にテルビウム及び／又はマンガンからなる付活剤が添加された化合物であり、 M_2 がマグネシウム、亜鉛から選ばれる少なくとも 1 種の金属元素であり、

d が 0.9 から 1.1、 e が 0.9 から 1.1、 f が 5.5 であることを特徴とする請求項 1 記載のアルミン酸塩系蛍光体の製造方法。

【請求項 4】 前記 α -アルミナとして、アルミナ純度が 99.9 重量%以上のものを用いることを特徴とする請求項 1 記載のアルミン酸塩系蛍光体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、アルミン酸塩系蛍光体の製造方法に関し、例えば紫外線に励起されて青色、青緑色あるいは緑色発光を示す 3 波長形蛍光ランプ等に使用されるアルミン酸塩系蛍光体の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】蛍光ランプは 1938 年に製造開始されて以来、発光輝度、発光効率、演色性、寿命などの特性向上がはかられてきた。近年、450nm (青)、540nm (緑)、610nm (赤) の各々の波長付近に強く蛍光を集中させることにより、演色性を改良した自然光に近い蛍光ランプ、所謂「3 波長形蛍光ランプ」が広く使用されている。

【0003】この 3 波長形蛍光ランプには、例えば、青色蛍光体としてはバリウム-マグネシウム-アルミネイト蛍光体が、緑色蛍光体としてはセリウム-マグネシウム-アルミネイト蛍光体が、また赤色蛍光体としては酸化イットリウム蛍光体を使用されてきた。

【0004】例えば、青色蛍光体又は緑色蛍光体のアルミン酸塩系蛍光体の製造には、アルミナ粉末に、アルミン酸塩を構成するマグネシウム、バリウム、ストロンチウム、カルシウム、亜鉛あるいはセリウムの化合物粉末を混合し、更に、発光を生じさせるための付活剤として少量のユーロピウム、マンガンやテルビウムが一種以上添加混合された原料が用いられる。これら混合原料は 1000°C を越える高温にて焼成された後粉砕され、さらに分級、洗浄等の処理が行われ、ランプ用蛍光体として用いられる。

【0005】蛍光体の特性は、蛍光体粒子の一次粒子径に影響を受け、発光効率は蛍光体粒子が大きいほうが高いことはよく知られているが、一方、実用蛍光体は発光特性に加え塗布性にも優れていることが必要であり、その点から通常 4 から $10 \mu\text{m}$ の一次粒子径の蛍光体を使用されている。

【0006】さらに、蛍光体の発光特性は微量不純物に大きく影響を受けることはよく知られている。そのため、アルミン酸塩系蛍光体の基体となるアルミネイトには、高純度に精製した高純度 α -アルミナあるいは高純度 γ -アルミナ等の高純度アルミナ粉末が主原料として用いられる。これら高純度アルミナ粉末は、一次粒子径が微細で通常 $1 \mu\text{m}$ 未満であり凝集が強いいため、焼成後の蛍光体は堅い凝集粒子を形成する。

【0007】一方、この堅い凝集粒子を粉砕により低減することもできるが、凝集粒子の残留や粉砕にともなう微粒子の生成により粉砕後の粒度分布は広いものとなる。そのためこれらの高純度アルミナ粉末を用いて合成された蛍光体は、サブミクロンから約 $100 \mu\text{m}$ の広い粒度分布からなる粉末である。

【0008】すなわち、アルミン酸塩系蛍光体は、原料アルミナとして一次粒子径が $1 \mu\text{m}$ 未満の微細な高純度アルミナ原料を用い、高温焼成によりサブミクロンから約 $100 \mu\text{m}$ の蛍光体粒子に成長する。そのため、焼成後の蛍光体粒子は粒度分布が広くかつ強く凝集しており、粉砕する必要がある。加えて分級により微粒子および粗大粒子を除去することが必須である。その結果、粉砕による一次粒子の破壊や結晶性の不均一化を原因とする発光特性の低下、さらには蛍光体粒子としての歩留まりが低い等大きな問題があった。

【0009】したがって、これまで粉砕が容易でかつ微粒子が少なく発光特性に優れ、製品歩留まりが高いアルミン酸塩系蛍光体は未だ得られていない。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】かかる事情のもとで、本発明者らは鋭意検討を重ねた結果、アルミン酸塩系蛍光体の製造方法を見出し、本発明を完成するに至った。具体的には、本発明者らは、青色蛍光体、青緑色蛍光体あるいは緑色蛍光体として、3 波長形蛍光ランプ等に適用するアルミン酸塩系蛍光体の製造方法を見出し、本発明

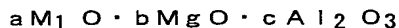
を完成するに至った。

【0011】本発明の目的は、一次粒子径が $0.3\mu\text{m}$ 以上で $30\mu\text{m}$ 以下の実質的に破砕面を有しない α -アルミナ粉末を原料アルミナとして用いた、粉砕が容易でかつ微粒子が少ないため発光特性に優れ、製品歩留まりが高いことを特徴とするアルミン酸塩系蛍光体の製造方法を提供することにある。

【0012】

【課題を解決するための手段】本請求項1に記載された発明に係るアルミン酸塩系蛍光体の製造方法では、アルミン酸塩系蛍光体の合成にあたり、原料アルミナとして一次粒子径が $0.3\mu\text{m}$ 以上で $30\mu\text{m}$ 以下の実質的に破砕面を有しない α -アルミナ粉末を用い、各原料を混合した後の焼成の際に、原料 α -アルミナ粉末をフラックスによる熔融を行わずに焼成するものである。

【0013】本請求項2に記載された発明に係るアルミン酸塩系蛍光体の製造方法では、請求項1に記載のアルミン酸塩系蛍光体が、一般式



で示される複合酸化物基体にユーロピウム単独、又はユーロピウムとマンガンからなる付活剤が添加された化合物であり、 M_1 がバリウム、ストロンチウム及びカルシウムからなる群から選ばれる少なくとも1種の金属元素であり、 a が0.5から4.5、 b が0から4、 c が0.5から2.0の範囲にあるものである。

【0014】本請求項3に記載された発明に係るアルミン酸塩系蛍光体の製造方法では、請求項1に記載のアルミン酸塩系蛍光体が一般式



で示される複合酸化物基体にテルビウム及び／又はマンガンからなる付活剤が添加された化合物であり、 M_2 がマグネシウム、亜鉛から選ばれる少なくとも1種の金属元素であり、 d が0.9から1.1、 e が0.9から1.1、 f が5.5であるものである。

【0015】本請求項4に記載された発明に係るアルミン酸塩系蛍光体の製造方法では、請求項1に記載の α -アルミナとして、アルミナ純度が99.9重量%以上のものを用いるものである。

【0016】

【発明の実施の形態】以下、本発明を詳細に説明する。本発明は粉砕が容易でかつ微粒子が少ないため発光特性に優れ、製品歩留まりがよいアルミン酸塩系蛍光体の製造方法に関するもので、原料の α -アルミナには一次粒子径が $0.3\mu\text{m}$ 以上で $30\mu\text{m}$ 以下の実質的に破砕面を有しない α -アルミナ粉末を用いる。この α -アルミナ粉末には、例えば、住友化学工業株式会社からアドバンストアルミナの商品名で販売されている α -アルミナを用いることが出来る。

【0017】これら $0.3\mu\text{m}$ 以上で $30\mu\text{m}$ 以下の実質的に破砕面を有しない α -アルミナ粉末は凝集粒子が

ほとんど無く、粒度分布がシャープである。驚くことにこの α -アルミナ粒子はアルミン酸塩を構成するマグネシウム、バリウム、ストロンチウム、カルシウム、亜鉛あるいはセリウムの化合物と反応し微粒子が少なく、かつ凝集が少ないアルミン酸塩系蛍光体粒子になることを見出した。

【0018】更に、本発明においては、フラックスを用いずに焼成することにより、 α -アルミナ粉末の粒子径を維持したままアルミン酸塩系蛍光体を得ることができる。即ち、電子顕微鏡による観察では、フラックスを用いずに焼成することにより、原料の α -アルミナ粉末の粒子が殆ど熔融せずに焼成され、原料 α -アルミナの粒子径に由来した大きさのアルミン酸塩系蛍光体を得られる。しかしながら、レーザー散乱法を測定原理とする平均粒子径の測定値は、原料 α -アルミナ粉末の平均粒子径の値の約5倍～約1.2倍の値を示す。これは、得られた蛍光体同士の接着によるためである。この現象は、特に原料 α -アルミナ粉末の平均粒子径が小さいものほど大きい。

【0019】即ち、フッ化アルミニウムやホウ酸等のフラックス（融剤）を用いずに焼成して得られたアルミン酸塩系蛍光体は、原料の α -アルミナ粉末の粒子径には殆ど変化がない蛍光体として焼成され、尚且、この蛍光体同士が弱い力で接着している状態で焼成される。このため、解砕又は粉砕はこの粒子径同士の接着をほぐす程度の力で容易にばらばらになり、解砕又は粉砕が容易でかつ微粒子が少ない。このため発光特性に優れ、製品歩留まりが高いアルミン酸塩系蛍光体が容易に得られる。

【0020】ところで、原料 α -アルミナ粉末の粒子径としては、 $30\mu\text{m}$ を越える場合はアルミン酸塩を構成するマグネシウム、バリウム、ストロンチウム、カルシウム、亜鉛あるいはセリウムの化合物粉末や付活剤との反応が困難となり、蛍光体の製造が困難となる。さらに、発光特性を高めるためには α -アルミナのアルミナ純度が99.9重量%以上であることが好ましい。

【0021】本発明におけるアルミン酸塩系蛍光体は、構成するマグネシウム、バリウム、ストロンチウム、カルシウム、亜鉛あるいはセリウムの化合物粉末としては酸化物、あるいは水酸化物、炭酸塩、硝酸塩、ハロゲン化物など高温で分解し酸化物になり得るものが使用出来る。例えば、特公平7-10975号、特願平2-40920号に示された青色、青緑色あるいは緑色発光を示すアルミン酸塩系蛍光体を含む。

【0022】具体的に本発明では、アルミン酸塩系蛍光体が、一般式 $a\text{M}_1\text{O} \cdot b\text{MgO} \cdot c\text{Al}_2\text{O}_3$ で示される複合酸化物基体にユーロピウム単独、又はユーロピウムとマンガンからなる付活剤が添加された化合物の場合、 a が0.5から4.5、 b が0から4、 c が0.5から2.0の範囲になるように混合される。

【0023】例えば、アルミン酸塩系蛍光体が一般式 a

$(Ba, Sr)O \cdot bMgO \cdot cAl_2O_3$ で示される複合酸化物基体にユーロピウム単独、又はユーロピウムとマンガンからなる付活剤が添加された化合物 (BAT 蛍光体) の場合、 a が 0.9 から 1.7、 b が 1.5 から 2.1、 c が 8 の範囲にあることが好ましい。

【0024】また例えば、アルミン酸塩系蛍光体が一般式 $a(Ba, Ca)O \cdot cAl_2O_3$ で示される複合酸化物基体にユーロピウム単独、又はユーロピウムとマンガンからなる付活剤が添加された化合物 (BAL 蛍光体) の場合、 a が 1.0 から 1.5、 c が 6 の範囲にあることが好ましい。

【0025】更に例えば、アルミン酸塩系蛍光体が一般式 $aSrO \cdot cAl_2O_3$ で示される複合酸化物基体にユーロピウムが付活剤として添加された化合物 (SAE 蛍光体) の場合、 a が 3.9 から 4.1、 c が 7 の範囲にあることが好ましい。

【0026】一方、本発明がアルミン酸塩系蛍光体が一般式 $dCeO_{1.5} \cdot eM_2O \cdot fAl_2O_3$ で示される複合酸化物基体にテルビウム及び／又はマンガンからなる付活剤が添加された化合物の場合、 d が 0.9 から 1.1、 e が 0.9 から 1.1、 f が 5.5 の範囲にあることが好ましい。この化合物の具体的な態様としては、 $(Ce_{0.65}, Tb_{0.35})O_{1.5} \cdot MgO \cdot 5.5Al_2O_3$ (CAT 蛍光体) 及び $CeO_{1.5} \cdot (Mg_{0.34}, Zn_{0.40}, Mn_{0.26})O \cdot 5.5Al_2O_3$ (CMZ 蛍光体) があげられる。

【0027】発光を生じさせるための付活剤となるユーロピウム、マンガン、テルビウムの原料としては、酸化物、あるいは水酸化物、炭酸塩、硝酸塩、ハロゲン化物など高温で分解し酸化物になりうるものが使用出来る。

【0028】添加量としては、例えば、アルミン酸塩系蛍光体が一般式 $a(Ba, Sr)O \cdot bMgO \cdot cAl_2O_3$ で示される複合酸化物基体にユーロピウム単独又はユーロピウムとマンガンからなる付活剤が添加されたアルミン酸塩系蛍光体の場合、ユーロピウムの添加量が 0.01a から 0.15a、マンガンの添加量が 0.15b 以下の範囲にあることが好ましい。

【0029】例えば、アルミン酸塩系蛍光体が一般式 $a(Ba, Ca)O \cdot cAl_2O_3$ で示される複合酸化物基体にユーロピウム単独、又はユーロピウムとマンガンからなる付活剤が添加されたアルミン酸塩系蛍光体の場合、ユーロピウムの添加量が 0.01a から 0.15a、マンガンの添加量が 0.20a 以下の範囲にあることが好ましい。

【0030】例えば、アルミン酸塩系蛍光体が一般式 $aSrO \cdot cAl_2O_3$ で示される複合酸化物基体にユーロピウムが付活剤として添加されたアルミン酸塩系蛍光体の場合、ユーロピウムの添加量が 0.02a から 0.06a の範囲にあることが好ましい。

【0031】例えば、アルミン酸塩系蛍光体が一般式 d

$CeO_{1.5} \cdot eM_2O \cdot fAl_2O_3$ で示される複合酸化物基体にテルビウム及び／又はマンガンからなる付活剤が添加されたアルミン酸塩系蛍光体の場合、テルビウムの添加量が 0.3d から 0.5d、マンガンの添加量が 0.15e 以下の範囲にあることが好ましい。

【0032】これら原料をボールミル、V 型混合機等を用い混合した後、1100 から 1800℃にて数時間焼成する。さらに上記方法にて得られた生成物をボールミル、ビーズミル、ジェットミル等を用い解砕した後、必要に応じ洗浄分級する。

【0033】一次粒子径が 0.3 μm 以上で 30 μm 以下の実質的に破砕面を有しない α-アルミナ粉末を原料に用いて得られた本発明によるアルミン酸塩系蛍光体は、粉砕が容易でかつ微粒子が少ないため発光特性に優れ、製品歩留まりが高いため 3 波長形蛍光ランプとして極めて有用である。また、フラックスを用いずに焼成することにより、解砕及び粉砕は粒子同士の接着をほぐす程度の力で容易にばらばらになるので、粉砕が容易でかつ微粒子が少ないため発光特性に優れ、製品歩留まりが高いアルミン酸塩系蛍光体が容易に得られる。

【0034】

【実施例】次に実施例により本発明をさらに詳しく説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。なお、本発明における各種の測定は次のようにして行った。

【0035】1. α-アルミナ粉末の特性評価

(1) α-アルミナ粉末の一次粒子径は、α-アルミナ粉末の SEM (走査型電子顕微鏡、日本電子株式会社製：T-300) 写真から 80 ないし 100 個の粒子を選び出して画像解析を行い、円相当径の平均値を求めた。円相当径とは、面積が等しい真円の直径に換算した値である。

(2) α-アルミナ粉末の平均粒子径 (D50) 及び粒度分布 (D90/D10) は、レーザー散乱法を測定原理とするマスターサイザー (マルバーン社製) を用いて測定した。

(3) α-アルミナ粉末の比表面積は BET 法を測定原理とした。

(4) α-アルミナ粉末の純度分析は発光分析装置 (島津製作所製 CQM-75) を用いて行った。

(5) α-アルミナ粉末の粒子形状は走査型電子顕微鏡 (日本電子株式会社製：T-220A) を用いて撮影した。

【0036】2. アルミン酸塩系蛍光体の特性評価

(1) アルミン酸塩系蛍光体の平均粒子径 (D50) 及び粒度分布 (D90/D10) は、レーザー散乱法を測定原理とする SK レーザーミクロンサイザー (セイシン企業製) を用いて測定した。

(2) アルミン酸塩系蛍光体の粒子形状は走査型電子顕微鏡 (日本電子株式会社製：T-220A) を用いて撮

影した。

(3) アルミン酸塩系蛍光体の発光強度は蛍光分光光度計（オプトリサーチ社製）を用いて測定した。

【0037】本実施例で用いた一次粒子径が0.3 μm 以上で30 μm 以下の実質的に破砕面を有しないα-アルミナ粉末には、住友化学工業株式会社からアドバンストアルミナの商品名で販売されている次の表1及び表2に示す特性を持ったロットのアルミナ粉末を用いた。

α-アルミナ名	一次粒子径 (μm)	平均粒子径 D50 (μm)	粒度分布 D90/D10
AA-07	0.64	0.66	2.5
AA-2	1.7	1.8	2.1
AA-3	2.8	2.7	2.1
AA-5	4.9	4.7	2.0
AA-8	7.5	7.0	1.8
AA-10	9.8	9.2	1.6
AA-18	16	15	1.6
RA-40	0.46	2.7	7.0

【0039】

【表2】

α-アルミナ名	BET (m ² /g)	純度 (重量%)	備考
AA-07	2.4	>99.99	図1
AA-2	1.0	>99.99	図2
AA-3	0.7	>99.99	図3
AA-5	0.4	>99.99	図4
AA-8	0.4	>99.99	図5
AA-10	0.4	>99.9	図6
AA-18	0.4	>99.9	図7
RA-40	3.6	>99.99	図8

【0040】実施例1（BAT蛍光体の製造、フラックス無添加）

次の原料を用いて、化学式(Ba_{0.9}, Eu_{0.1})O・MgO・5Al₂O₃で示されるBAT蛍光体を製造した。

炭酸バリウム(BaCO₃)

酸化ユーロピウム(Eu₂O₃)

塩基性炭酸マグネシウム三水和物(3MgCO₃・Mg(OH)₂・3H₂O)

α-アルミナ(α-Al₂O₃)

【0041】尚、α-アルミナ粉末には、住友化学工業株式会社からアドバンストアルミナの商品名で販売されているAA-2（平均粒子径1.8 μm、粒度分布2.1）、AA-3（平均粒子径2.7 μm、粒度分布2.1）、AA-5（平均粒子径4.7 μm、粒度分布2.

尚、比較例としては、RA-40を用いた。尚、図1～図7に本実施例で用いた原料α-アルミナの走査型電子顕微鏡写真での粒子形状の図面代用写真を示す。また、図8に比較として用いた原料α-アルミナの走査型電子顕微鏡写真での粒子形状の図面代用写真を示す。

【0038】

【表1】

0）、AA-8（平均粒子径7.0 μm、粒度分布1.8）、AA-10（平均粒子径9.2 μm、粒度分布1.6）、AA-18（平均粒子径15 μm、粒度分布1.6）を用い、比較としてはRA-40（平均粒子径2.7 μm、粒度分布7.0）を用いた。

【0042】製造は前記原料をボールミルにて十分に混合し、還元性雰囲気中1500℃でフラックス無しの状態で3時間焼成して蛍光体を得た（焼き上り）。更に、得られた蛍光体をビーズミルにて30分間解砕して蛍光体を得た（破砕後）。尚、比較例（RA-40使用）では、フラックスとしてフッ化アルミニウムを添加（α-アルミナのアルミニウム原子の3%モルを置換）して、還元性雰囲気中1300℃で3時間焼成した。得られた酸化物を粉砕した後、更に還元性雰囲気中1300℃で3時間焼成し蛍光体を得た（焼き上り）。更に、得られ

た蛍光体をビーズミルにて60分間粉碎して蛍光体を得た。

【0043】

【表3】

サンプル名	α -アルミナ 原料	焼き上り			解砕後		
		平均粒子径 D50 [μm]	発光ピーク [nm]	ピーク強度 [%]	平均粒子径 D50 [μm]	発光ピーク [nm]	ピーク強度 [%]
BAT-REF	RA-40	13.2	450	118.5	8.5	450	115.7
BAT-1	AA-2	8.9	449	102.4	4.7	449	100.7
BAT-2	AA-3	8.6	449	110.0	5.6	449	106.9
BAT-3	AA-5	10.4	450	118.7	6.7	451	115.3
BAT-4	AA-8	13.1	450	116.8	10.5	450	116.9
BAT-5	AA-10	13.0	450	116.4	12.1	450	117.8
BAT-6	AA-18	24.1	450	116.5	20.5	450	116.6

【0044】得られた各々の蛍光体における焼き上り及び解砕後の平均粒子径、発光ピーク及びピーク強度を比較した結果を表3に示す。また、得られた各々の蛍光体の走査型電子顕微鏡写真での粒子形状の図面代用写真を図9～図14に示す。また、図15に比較例の蛍光体の走査型電子顕微鏡写真での粒子形状の図面代用写真を示す。

【0045】表3に示す通り、原料 α -アルミナ粉末をフラックスで溶融させないように焼成することにより、一次粒子径が0.3 μm 以上で30 μm 以下の実質的に破砕面を有しない原料の α -アルミナ粉末に由来した粒子径の相違する蛍光体を得られた。

【0046】個々の蛍光体に付いて検証すると、図2～図7に示した原料 α -アルミナと図9～図14に示した蛍光体との粒子形状を比較すると原料 α -アルミナ粉末の粒子径が殆ど溶融せずに焼成され、原料 α -アルミナの粒子径に由来した大きさのアルミン酸塩系蛍光体を得られたことが判る。

【0047】しかしながら、平均粒子径の測定値は、原料 α -アルミナ粉末の粒子径の値の約1.4倍～約1.3倍の値を示した。これは、得られた蛍光体同士の接着によるためである。即ち、本実施例のBAT-1～BAT-5蛍光体は、原料の α -アルミナ粉末の粒子径には殆ど変化がない蛍光体として焼成され、尚且、この蛍光体同士が弱い力で接着している状態で焼成されている。このため、解砕はこの粒子径同士の接着をほぐす程度の力で容易にばらばらになり、解砕が容易でかつ微粒子が少ない。このため残光特性に優れ、製品歩留まりが高いアルミン酸塩系蛍光体が容易に得られる。

【0048】実施例2 (BAL蛍光体の製造、フラックス無添加)

次の原料を用いて、化学式(1.29(Ba_{0.8}, Ca_{0.1}, Eu_{0.1})O_{1.55}Al₂O₃)で示されるBAL蛍光体を製造した。

炭酸バリウム(BaCO₃)

炭酸カルシウム(CaCO₃)

酸化ユーロピウム(Eu₂O₃)

α -アルミナ(α -Al₂O₃)

【0049】尚、 α -アルミナ粉末には、住友化学工業株式会社からアドバンスアルミナの商品名で販売されているAA-3(平均粒子径2.7 μm 、粒度分布2.1)、AA-5(平均粒子径4.7 μm 、粒度分布2.0)、AA-8(平均粒子径7.0 μm 、粒度分布2.1)を用い、比較としてはRA-40(平均粒子径2.7 μm 、粒度分布7.0)を用いた。

【0050】製造は前記原料をボールミルにて十分に混合し、還元性雰囲気中1500℃でフラックス無し状態で3時間焼成して蛍光体を得た(焼き上り)。尚、比較例(RA-40使用)では、フラックスとしてフッ化アルミニウムを添加(α -アルミナのアルミニウム原子の3%モルを置換)し、還元性雰囲気中1300℃で3時間焼成した。得られた酸化物を粉碎した後、さらにこの粉末を再度、還元性雰囲気中1300℃で3時間焼成し蛍光体を得た(焼き上り)。

【0051】

【表4】

サンプル名	α -アルミナ 原料	焼き上り		
		平均粒子径 D50 [μm]	発光ピーク [nm]	ピーク強度 [%]
BAL-REF	RA-40	23.1	442	91.5
BAL-1	AA-3	9.6	443	78.4
BAL-2	AA-5	12.1	442	85.4
BAL-3	AA-8	15.4	442	80.7

【0052】得られた各々の蛍光体における焼き上り後の平均粒子径、発光ピーク及びピーク強度を比較した結果を表4に示す。表4に示す通り、原料 α -アルミナ粉末をフラックスで溶融させないように焼成することにより、一次粒子径が0.3 μm 以上で30 μm 以下の実質的に破砕面を有しない原料の α -アルミナ粉末に由来した粒子径の相違する蛍光体を得られた。

【0053】実施例3 (SAE蛍光体の製造、フラックス無添加)

次の原料を用いて、化学式 ($4(\text{Sr}_{0.96}, \text{Eu}_{0.04})\text{O} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$) で示される SAE 蛍光体を製造した。

炭酸ストロンチウム (SrCO_3)

酸化ユーロピウム (Eu_2O_3)

α -アルミナ ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$)

【0054】尚、 α -アルミナ粉末には、住友化学工業株式会社からアドバンスアルミナの商品名で販売されている AA-3 (平均粒子径 $2.7\mu\text{m}$ 、粒度分布 2.1)、AA-5 (平均粒子径 $4.7\mu\text{m}$ 、粒度分布 2.0)、AA-8 (平均粒子径 $7.0\mu\text{m}$ 、粒度分布 2.1) を用い、比較としては RA-40 (平均粒子径 $2.7\mu\text{m}$ 、粒度分布 7.0) を用いた。

【0055】製造は前記原料をボールミルにて十分に混合し、還元性雰囲気中 1500°C でフラックス無し状態で 3 時間焼成して蛍光体を得た (焼き上り)。尚、比較例 (RA-40 使用) では、フラックスとしてフッ化アルミニウムを添加 (α -アルミナのアルミニウム原子の 3% モルを置換) し、加えてホウ酸を 0.20 モル添加し、還元性雰囲気中 1300°C で 3 時間焼成した。得られた酸化物を粉砕した後、さらに還元性雰囲気中 1300°C で 3 時間焼成し蛍光体を得た (焼き上り)。

【0056】

【表 5】

サンプル名	α -アルミナ 原料	焼き上り		
		平均粒子径 D50 [μm]	発光ピーク [nm]	ピーク強度 [%]
SAE-REF	RA-40	13.0	491	101.2
SAE-1	AA-3	10.6	491	100.5
SAE-2	AA-5	13.4	492	98.2
SAE-3	AA-8	17.7	492	101.8

【0057】得られた各々の蛍光体における焼き上り後の平均粒子径、発光ピーク及びピーク強度を比較した結果を表 5 に示す。表 5 に示す通り、原料 α -アルミナ粉末をフラックスで溶融させないように焼成することにより、一次粒子径が $0.3\mu\text{m}$ 以上で $30\mu\text{m}$ 以下の実質

的に破砕面を有しない原料の α -アルミナ粉末の粒子径に由来した粒子径の蛍光体を得られた。

【0058】実施例 4 (CAT 蛍光体の製造、フラックス無添加)

次の原料を用いて、化学式 ($(\text{Ce}_{0.65}, \text{Tb}_{0.35})\text{O} \cdot 1.5 \cdot \text{MgO} \cdot 5.5\text{Al}_2\text{O}_3$) で示される CAT 蛍光体を製造した。

酸化セリウム (CeO_2)

酸化テルビウム (Tb_2O_3)

塩基性炭酸マグネシウム三水和物 ($3\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$)

α -アルミナ ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$)

【0059】尚、 α -アルミナ粉末には、住友化学工業株式会社からアドバンスアルミナの商品名で販売されている AA-07 (平均粒子径 $0.66\mu\text{m}$ 、粒度分布 2.5)、AA-2 (平均粒子径 $1.8\mu\text{m}$ 、粒度分布 2.1)、AA-3 (平均粒子径 $2.7\mu\text{m}$ 、粒度分布 2.1)、AA-5 (平均粒子径 $4.7\mu\text{m}$ 、粒度分布 2.0)、AA-8 (平均粒子径 $7.0\mu\text{m}$ 、粒度分布 2.1)、AA-10 (平均粒子径 $9.2\mu\text{m}$ 、粒度分布 1.6)、AA-18 (平均粒子径 $15\mu\text{m}$ 、粒度分布 2.1) を用い、比較としては RA-40 (平均粒子径 $2.7\mu\text{m}$ 、粒度分布 7.0) を用いた。

【0060】製造は前記原料をボールミルにて十分に混合し、還元性雰囲気中 1500°C でフラックス無し状態で 3 時間焼成して蛍光体を得た (焼き上り)。更に、得られた蛍光体をビーズミル 30 分間解砕して蛍光体を得た (破砕後)。尚、比較例 (RA-40 使用) では、フラックスとしてフッ化アルミニウムを添加 (α -アルミナのアルミニウム原子の 3% モルを置換) し、加えてホウ酸を 0.08 モル添加し、還元性雰囲気中 1300°C で 3 時間焼成した。得られた酸化物を粉砕した後、さらに還元性雰囲気中 1300°C で 3 時間焼成し蛍光体を得た (焼き上り)。更に、得られた蛍光体をビーズミルにて 30 分間粉砕して蛍光体を得た。

【0061】

【表 6】

サンプル名	α -アルミナ 原料	焼き上り			解砕後		
		平均粒子径 D50 [μm]	発光ピーク [nm]	ピーク強度 [%]	平均粒子径 D50 [μm]	発光ピーク [nm]	ピーク強度 [%]
CAT-REF	RA-40	12.3	543	101.3	8.3	543	100.4
CAT-1	AA-07	11.8	543	99.3	4.7	543	97.5
CAT-3	AA-2	7.6	543	99.3	4.8	543	98.1
CAT-4	AA-3	9.9	543	102.8	6.0	543	101.5
CAT-5	AA-5	12.0	543	102.9	7.8	543	101.7
CAT-6	AA-8	16.0	543	103.0	10.6	543	100.4
CAT-7	AA-10	17.4	543	99.3	12.0	543	96.7
CAT-8	AA-18	23.3	543	98.4	17.6	543	97.7

【0062】得られた各々の蛍光体における焼き上り及

び解砕後の平均粒子径、発光ピーク及びピーク強度を比

較した結果を表6に示す。表6に示す通り、原料 α -アルミナ粉末をフラックスで溶融させないように焼成することにより、一次粒子径が $0.3\mu\text{m}$ 以上で $30\mu\text{m}$ 以下の実質的に破砕面を有しない原料の α -アルミナ粉末に由来した粒子径の相違する蛍光体を得られた。

【0063】実施例5 (CMZ蛍光体の製造、フラックス無添加)

次の原料を用いて化学式 $(\text{CeO}_{1.5} \cdot (\text{Mg}_{0.34}, \text{Zn}_{0.40}, \text{Mn}_{0.26})\text{O} \cdot 5.5\text{Al}_2\text{O}_3)$ で示されるCMZ蛍光体を製造した。

酸化セリウム (CeO_2)

塩基性炭酸マグネシウム三水和物 ($3\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$)

炭酸亜鉛 (ZnCO_3)

炭酸マンガン (MnCO_3)

α -アルミナ ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$)

【0064】尚、 α -アルミナ粉末には、住友化学工業株式会社からアドバンスアルミナの商品名で販売されているAA-3 (平均粒子径 $2.7\mu\text{m}$ 、粒度分布2.

1)、AA-5 (平均粒子径 $4.7\mu\text{m}$ 、粒度分布2.0)、AA-8 (平均粒子径 $7.0\mu\text{m}$ 、粒度分布2.1)を用い、比較としてはRA-40 (平均粒子径 $2.7\mu\text{m}$ 、粒度分布7.0)を用いた。

【0065】製造は前記原料をボールミルにて十分に混合し、還元性雰囲気中 1500°C でフラックス無しの状態で3時間焼成して蛍光体を得た(焼き上り)。更に、得られた蛍光体をビーズミルにて30分間解砕して蛍光体を得た(破砕後)。尚、比較例(RA-40使用)では、フラックスとしてフッ化アルミニウムを添加(α -アルミナのアルミニウム原子の3%モルを置換)し、還元性雰囲気中 1300°C で3時間焼成した。得られた酸化物を粉砕した後、さらに還元性雰囲気中 1300°C で3時間焼成し蛍光体を得た(焼き上り)。更に、得られた警句お体をビーズミルにて60分間粉砕して蛍光体を得た。

【0066】

【表7】

サンプル名	α -アルミナ原料	焼き上り			解砕後		
		平均粒子径 D50 [μm]	発光ピーク [nm]	ピーク強度 [%]	平均粒子径 D50 [μm]	発光ピーク [nm]	ピーク強度 [%]
CMZ-REF	RA-40	22.8	517	101.2	9.8	517	99.3
CMZ-1	AA-3	10.8	517	97.1	6.5	517	95.2
CMZ-2	AA-5	10.9	517	98.6	7.7	517	96.8
CMZ-3	AA-8	13.9	518	96.7	10.1	517	94.1

【0067】得られた各々の蛍光体における焼き上り及び解砕後の平均粒子径、発光ピーク及びピーク強度を比較した結果を表7に示す。表7に示す通り、原料 α -アルミナ粉末をフラックスで溶融させないように焼成することにより、一次粒子径が $0.3\mu\text{m}$ 以上で $30\mu\text{m}$ 以下の実質的に破砕面を有しない原料の α -アルミナ粉末に由来した粒子径の相違する蛍光体を得られた。

【0068】

【発明の効果】本発明によれば、粉砕が容易でかつ微粒子が少ないため発光特性に優れ、製品歩留まりが高いアルミン酸塩系蛍光体を得ることが出来る。このアルミン酸塩系蛍光体は3波長形蛍光ランプとして工業上極めて有用なものである。

【図面の簡単な説明】

【図1】原料 α -アルミナ(AA-07)の走査型電子顕微鏡写真での粒子形状の図面代用写真であり、a図は拡大率が2000倍のもの、b図は拡大率が5000倍のものである。

【図2】原料 α -アルミナ(AA-2)の走査型電子顕微鏡写真での粒子形状の図面代用写真であり、a図は拡大率が2000倍のもの、b図は拡大率が5000倍のものである。

【図3】原料 α -アルミナ(AA-3)の走査型電子顕微鏡写真での粒子形状の図面代用写真であり、a図は拡大率が2000倍のもの、b図は拡大率が5000倍のものである。

【図4】原料 α -アルミナ(AA-5)の走査型電子顕微鏡写真での粒子形状の図面代用写真であり、a図は拡大率が2000倍のもの、b図は拡大率が5000倍のものである。

【図5】原料 α -アルミナ(AA-8)の走査型電子顕微鏡写真での粒子形状の図面代用写真であり、a図は拡大率が2000倍のもの、b図は拡大率が5000倍のものである。

【図6】原料 α -アルミナ(AA-10)の走査型電子顕微鏡写真での粒子形状の図面代用写真であり、a図は拡大率が2000倍のもの、b図は拡大率が5000倍のものである。

【図7】原料 α -アルミナ(AA-18)の走査型電子顕微鏡写真での粒子形状の図面代用写真であり、a図は拡大率が2000倍のもの、b図は拡大率が5000倍のものである。

【図8】原料 α -アルミナ(RA-40)の走査型電子顕微鏡写真での粒子形状の図面代用写真であり、a図は

拡大率が2000倍のもの、b図は拡大率が5000倍のものである。

【図9】BAT-1 蛍光体 (AA-2 使用) の走査型電子顕微鏡写真での粒子形状の図面代用写真であり、a図は拡大率が2000倍のもの、b図は拡大率が5000倍のものである。

【図10】BAT-2 蛍光体 (AA-3 使用) の走査型電子顕微鏡写真での粒子形状の図面代用写真であり、a図は拡大率が2000倍のもの、b図は拡大率が5000倍のものである。

【図11】BAT-3 蛍光体 (AA-5 使用) の走査型電子顕微鏡写真での粒子形状の図面代用写真であり、a図は拡大率が2000倍のもの、b図は拡大率が5000倍のものである。

【図12】BAT-4 蛍光体 (AA-8 使用) の走査型

電子顕微鏡写真での粒子形状の図面代用写真であり、a図は拡大率が2000倍のもの、b図は拡大率が5000倍のものである。

【図13】BAT-5 蛍光体 (AA-10 使用) の走査型電子顕微鏡写真での粒子形状の図面代用写真であり、a図は拡大率が2000倍のもの、b図は拡大率が5000倍のものである。

【図14】BAT-6 蛍光体 (AA-18 使用) の走査型電子顕微鏡写真での粒子形状の図面代用写真であり、a図は拡大率が2000倍のもの、b図は拡大率が5000倍のものである。

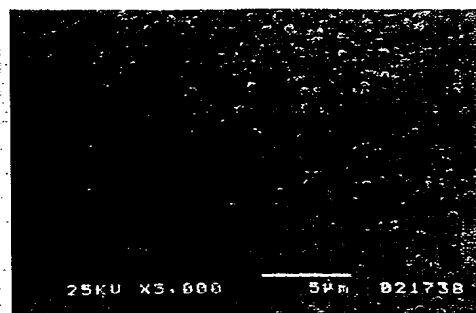
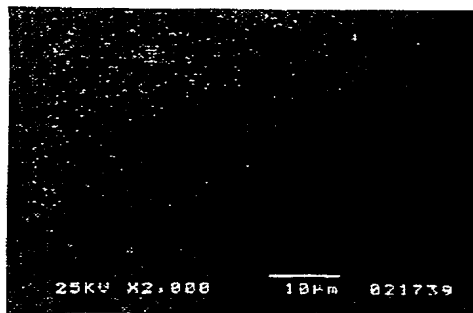
【図15】比較例のBAT-REF 蛍光体 (RA-40 使用) の走査型電子顕微鏡写真での粒子形状の図面代用写真であり、a図は拡大率が2000倍のもの、b図は拡大率が5000倍のものである。

【図1】

図面代用写真

a

b

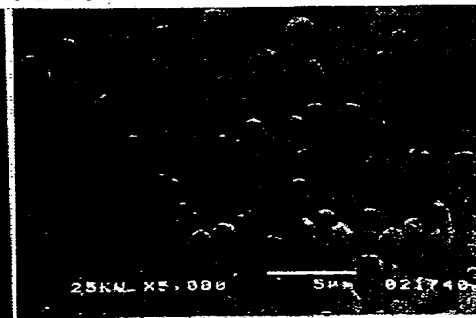
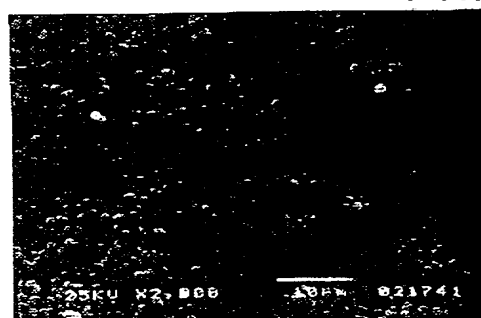


【図2】

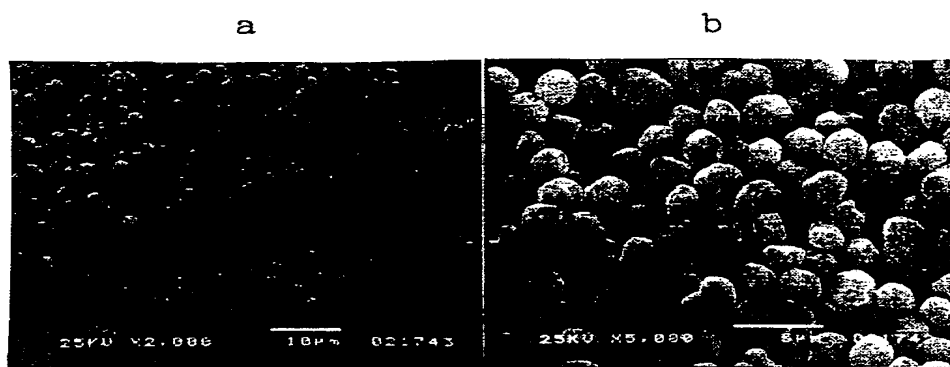
a

図面代用写真

b

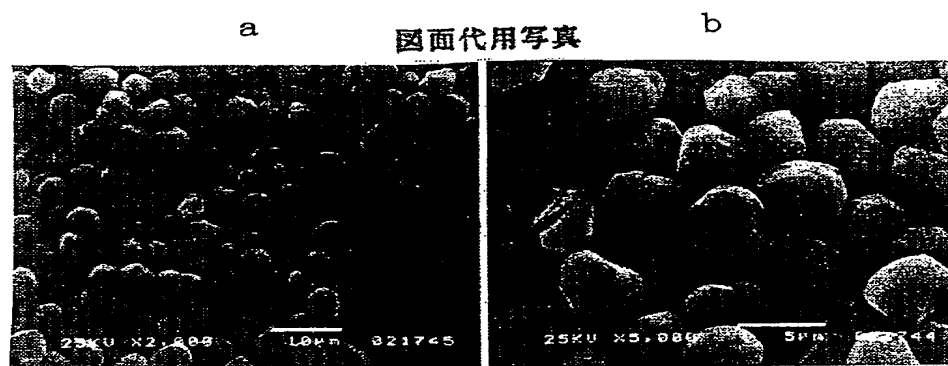


【図3】



図面代用写真

【図4】



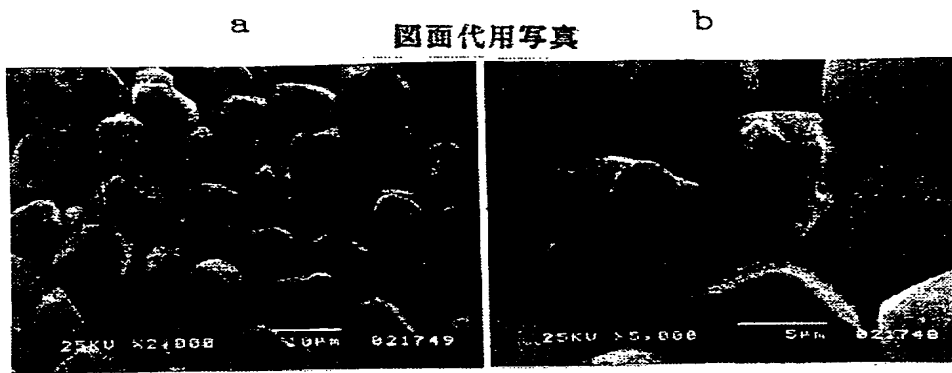
図面代用写真

【図5】

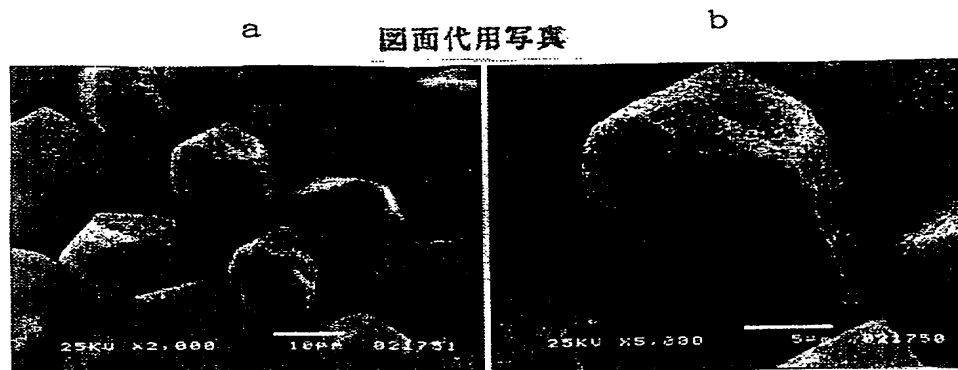


図面代用写真

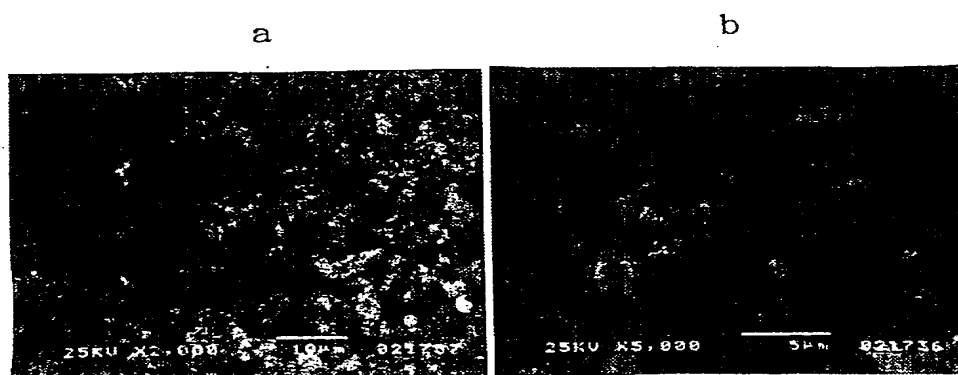
【図6】



【図7】

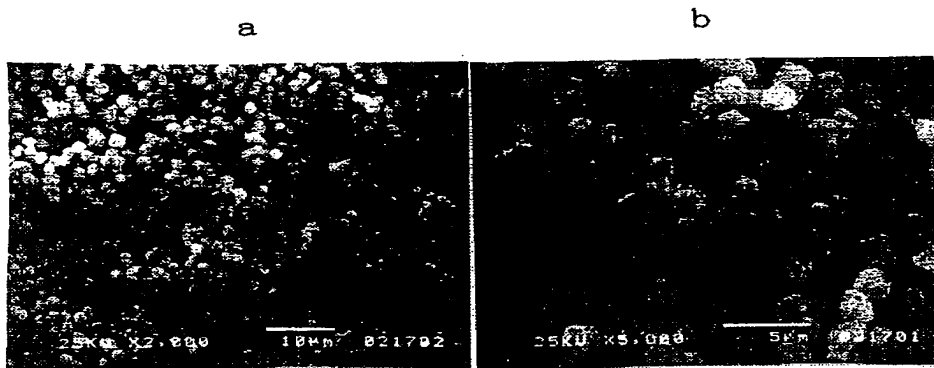


【図8】



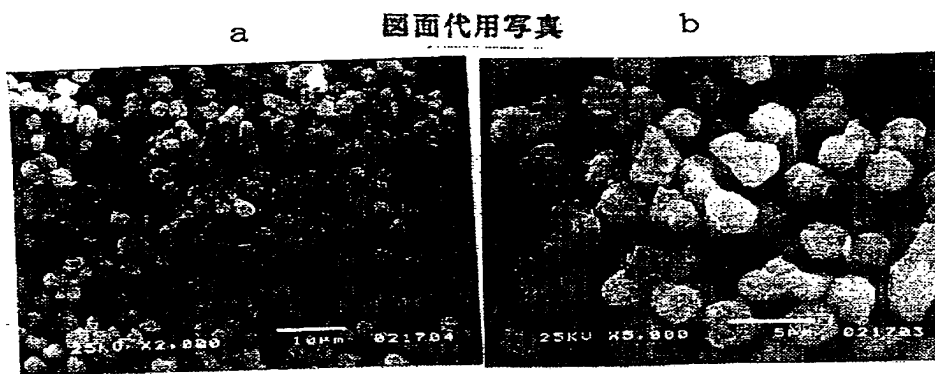
図面代用写真

【図9】



図面代用写真

【図10】



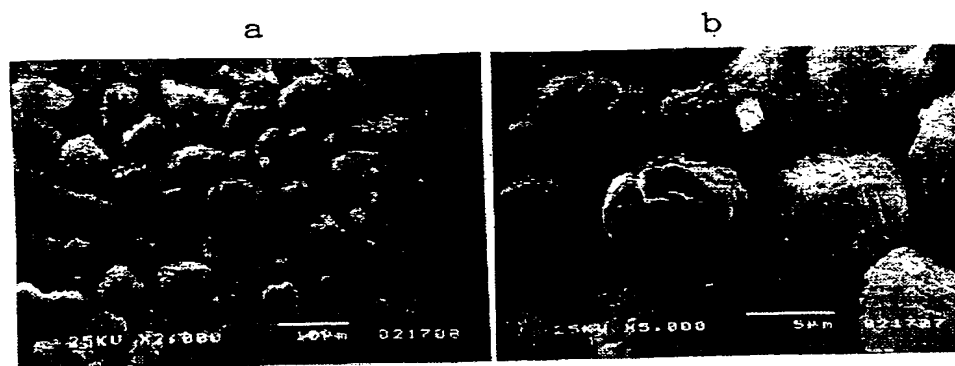
図面代用写真

【図11】



図面代用写真

【図12】



図面代用写真

【図13】



【図14】



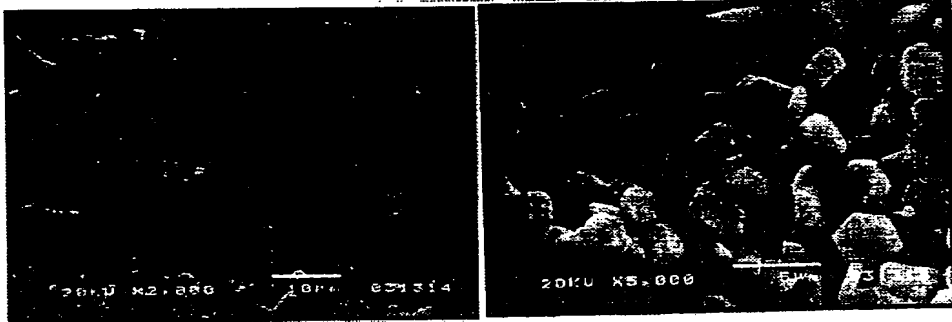
図面代用写真

【図15】

a

図面代用写真

b



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.